

ESTUDIOS GEOLOGICOS

Estudios Geol. 46 (5-6) 357-479, 1990
ISSN: 0367-0449

separata



Vol. 46 (5-6), 1990

MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES

C.S.I.C.

MADRID (España)

ESTUDIO DE LAS TIERRAS RARAS EN LAS BAUXITAS KARSTICAS DEL NORESTE DE LA PENINSULA IBERICA

S. Ordóñez *, R. Fort ** y M. Bustillo *

RESUMEN

En este trabajo se hace un estudio geoquímico de las bauxitas del Noreste de la Península Ibérica. Los contenidos en elementos mayores, menores, traza y tierras raras son analizados por espectroscopía de Plasma (ICP), analizándose un total de quince muestras de bauxitas distribuidas en tres zonas: Surpirineo, Catalánides y Maestrazgo.

De acuerdo con los valores de la relación La/Y y de la anomalía del Eu, el medio de sedimentación durante el proceso de génesis de las bauxitas tendría un carácter ácido y moderadamente reductor, lo que encajaría en el modelo de Petraschek (1989) para este tipo de yacimientos.

Los diferentes métodos de estudio (análisis factorial, coeficientes de acumulación de tierras raras, etc.), ponen de manifiesto una gran homogeneidad en cuanto a las características de las rocas madre de los diferentes yacimientos de bauxitas. Estas rocas madre tenían, probablemente, un carácter intermedio en relación a su composición química. Desde un punto de vista paleogeográfico, posiblemente dichas rocas madre fuesen materiales de edad Pérmico-Triásico-Jurásico inferior.

Palabras clave: bauxitas, tierras raras, Cataluña.

ABSTRACT

The bauxite deposits from Northeastern Iberian Peninsula are geochemically studied in this paper. Major, minor, trace and rare earth elements are determined by ICP spectroscopy in fifteen samples from three different zones: Southpyrenees, Catalánides y Maestrazgo.

According to La/Y and europium anomaly values, the sedimentation environment during the genesis of bauxites had an acid and reductant character. This conclusion is agree with Petraschek's (1989) model for this type of ore deposits.

The different methods here included (factor analysis, rare earth elements accumulation coefficients, etc.) reveal a great homogeneity in the characteristics of the parent rocks of the different bauxite deposits. These parent rocks had probably an intermediate geochemical character. From a paleogeographic point of view, the parents rocks were related to rocks of permic-triassic-lower jurassic age.

Key words: bauxites, rare earth elements, Cataluña.

Introducción y antecedentes

Los depósitos bauxíticos del Noreste de la Península Ibérica, pertenecen al tipo bauxitas kársticas —tipo Mediterráneo— (Ordóñez *et al.*, 1989a). Se encuentran localizadas en el norte de la provincia de Lérida (Zona Surpirenaica), en la zona costera de Cataluña, entre Barcelona y Tarragona (Zona de las

Catalánides) y al sur de la cuenca terciaria del Ebro, entre Tarragona y Teruel (Zona del Maestrazgo).

La génesis de estos depósitos bauxíticos ha sido investigada recientemente, bajo diferentes puntos de vista, por Ordóñez *et al.* (1989b, c, d) y La Iglesia y Ordóñez (1989). Las conclusiones de estos trabajos permiten un avance en el conocimiento de la estratigrafía, mineralogénesis y área de origen de las

bauxitas del Noreste de la Península Ibérica. Sin embargo, muchos problemas quedan sin resolver, de una manera adecuada, en relación a los mecanismos genéticos e, incluso, en cuanto a la definición aproximada de la naturaleza de las áreas de origen. Recientemente, Petraschek (1989) ha sugerido una serie de hipótesis sedimentológicas en relación con los yacimientos de este tipo que pueden permitir una reinterpretación de algunos aspectos anteriormente tratados. Los datos obtenidos por este autor permiten asegurar, para las bauxitas kársticas del centro de Grecia que: a) el contenido en SiO_2 aumenta en la dirección del transporte; b) la naturaleza del transporte es fundamentalmente fluvial; c) la formación de las bauxitas tuvo lugar sobre una plataforma costera karstificada en un medio tipo lagoon o de estuario, y d) el proceso de karstificación continuó aun después del relleno de los sedimentos, siendo controlada la morfología por la posición del nivel freático.

Los estudios realizados por Schorin (1984), Schorin y Puchelt (1987), Pattan y Appangoudar (1988), y Valetton *et al.* (1989) sobre elementos traza en bauxitas lateríticas, aportan algunas ideas interesantes sobre los factores de fraccionamiento de los elementos traza y su comportamiento geoquímico en relación con el proceso de alteración de las rocas origen que generan el depósito laterítico. En el trabajo de Valetton *et al.* (1989), se plantean algunas cuestiones interesantes como el posible significado petrogenético de la relación Nb/Zr, la anomalía del cerio en los productos de alteración o la curiosa especiación mineralógica del Zr y su comportamiento afín con otros elementos bauxitófilos (Ga, Nb, Al, Fe, Ti, V...), comportamiento éste semejante al obtenido por Ordóñez *et al.* (1989c) en base a análisis multivariante. Por su parte, un ejemplo de las aplicaciones, en bauxitas kársticas, de la geoquímica de elementos traza a la naturaleza del área de origen puede encontrarse en el trabajo de Ozlü (1983) o en el de Bustillo *et al.* (1990).

La aplicación de la geoquímica de tierras raras a las bauxitas kársticas, se inicia con los trabajos de Maksimovic y Roalset (1976). Recientemente, Crnic-ki y Jurkovic (1989) abordan la aplicación de las tierras raras a las bauxitas kársticas de Croacia (Yugoslavia). Estos autores plantean la utilización de la relación $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$, la anomalía del Europio y la relación La/Y de Zuk-Pocekutov *et al.* (1986) para la caracterización del ambiente geoquímico durante la génesis de las bauxitas. En el presente trabajo, hemos aplicado estas técnicas de investigación geoquímica a las bauxitas del Noreste de la Península Ibérica, para poder así establecer una comparación con las bauxitas del área Mediterránea e, incluso, con las bauxitas kársticas subrecientes de Jamai-

ca. Estas últimas han sido objeto de un estudio por Lyew-Ayee *et al.* (1989). En el trabajo de estos autores se establece la relación, en base a los contenidos en tierras raras, entre el muro carbonático de las bauxitas kársticas, unos posibles materiales volcánicos precursores y los materiales bauxíticos.

Encuadre geológico

Las bauxitas del NE de la Península Ibérica se encuentran localizadas en tres zonas, tal como se ha indicado anteriormente: Zona Surpirenaica (Lérida), Zona de las Catalánides (Barcelona y Tarragona) y zona del Maestrazgo (Teruel y Tarragona). Conocidas desde principios de este siglo, han sido objeto de numerosos trabajos, entre los que merece resaltar los de Faura i Sans y Bataller (1920), San Miguel de la Cámara (1950), Closas (1952) y Combes (1969), los cuales han abordado, principalmente la posición estratigráfica de estos materiales. En 1976, Ordóñez realiza una síntesis de estos datos, recogiendo las más importantes contribuciones existentes hasta el momento, pudiéndose citar, desde el punto de vista mineralógico, los trabajos de Font i Tullot (1951) y Galán *et al.* (1976). Por último, Ordóñez *et al.* (1989a) incluyen un esquema en el que puede verse la posición estratigráfica de las bauxitas (fig. 1).

Los depósitos de bauxitas de la Zona Surpirenaica afloran a lo largo de una banda de 70 km de longitud. Desde el punto de vista estructural, se encuentran ubicadas sobre dos unidades diferentes, la unidad de las Sierras Marginales y el Manto de Piedraforca. Ambas unidades presentan un registro sedimentario del Mesozoico muy incompleto, existiendo una laguna estratigráfica que abarca desde las dolomías del Jurásico medio hasta las areniscas del Senonense. Las bauxitas ocupan una superficie kárstica perfectamente reconocible en los afloramientos, mostrando espeleotemas, formas de disolución, brechas intrakársticas, etc. La edad de las bauxitas ha sido determinada, utilizando técnicas palinológicas, por Combes (1969), dando una edad Bedouliense-Santonense. Durante el Eoceno, se produce en esta zona una tectónica compresiva que da acortamientos en la dirección E-O; sin embargo, es durante el Oligoceno cuando tiene lugar una importante tectónica de mantos con desplazamientos de las unidades hacia el sur entre 30 y 40 km con respecto al autóctono relativo al Terciario del Valle del Ebro (Garrido, com. pers.).

La mineralogía de las bauxitas en esta zona es sencilla, estando constituida por boehmita, caolinita, hematites, rutilo y anatasa en proporciones variables, siendo común las texturas pisolíticas (acrecciones geliformes). Se ha identificado, asimismo, cuarzo de ca-

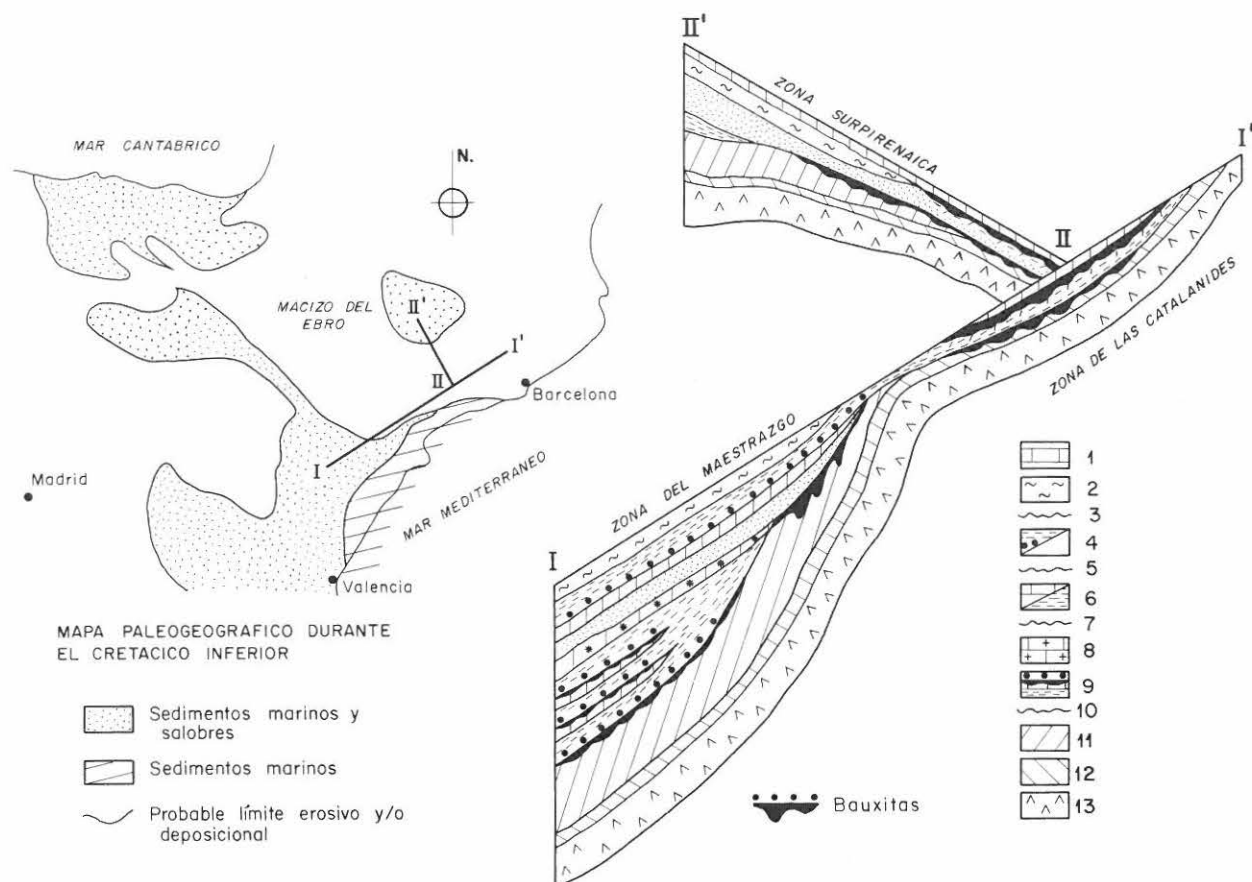


Fig. 1.—Configuración paleogeográfica de las zonas estudiadas durante el Cretácico Inferior. 1: Caliza de foraminíferos (Eoceno); 2: Terciario Inferior continental; 3: Ruptura (Cretácico terminal); 4: Senoniense Superior; 5: Ruptura (Intrasantonense); 6: Albiense Superior-Santonense Inferior; 7: Ruptura (Intraalbiense); 8: Urgoniano; 9: Barremiense; 10: Ruptura (Barremiense Inferior); 11: Jurásico; 12: Rhaetiense, y 13: Triásico Superior.

rácter terrígeno. Desde el punto de vista de la mineralogénesis, resulta importante el hecho de que existan varias generaciones de caolinitas derivadas de la silicificación de la boehmita. Este proceso, según La Iglesia y Ordóñez (1989), pudo tener lugar en diferentes momentos y en relación con una reactivación post-tectónica de los sistemas kársticos preexistentes.

Las bauxitas de la Zona de las Catalánides se ubican en la unidad estructural de las Cadenas Catalanas. Estas cadenas, tal y como se las conoce actualmente, pueden relacionarse con una etapa distensiva de edad Neógena. Sin embargo, se conoce mal la paleogeografía durante los tiempos Mesozoicos (Garrido, com. pers.). Los más importantes yacimientos se ubican en la Cordillera Prelitoral, siendo además estos yacimientos los que han sido estudiados desde más antiguo, llegando incluso a tener una cierta actividad minera en el período entre las guerras mundiales. Ordóñez *et al.* (1989a) señalan la existencia de dos niveles bauxitíferos; el nivel inferior se de-

sarrolla sobre facies de carniolas del Triásico superior y está fosilizado por las facies detrítico-evaporíticas del Cretácico superior. La intensidad del proceso de karstificación de estas carniolas hace que los yacimientos de bauxitas a veces se apoyen directamente sobre las evaporitas del Triásico superior (facies Keuper), aunque otras veces se puede asegurar que se trata de depósitos bauxíticos del tipo «reworked», cuyo muro serían las series evaporíticas del Triásico superior. El nivel superior está desarrollado sobre las dolomías laminadas del Cretácico superior, y al menos en algunos puntos presenta el carácter de simas («sink holes») profundas desarrolladas sobre estas dolomías. Ambos niveles aparecen fosilizados por depósitos terrígenos continentales del Paleoceno y por las calizas de Alveolinas del Eoceno. El carácter mineralógico y textural de estas bauxitas presenta una marcada convergencia con las bauxitas de la Zona Surpirenaica.

En la Zona del Maestrazgo, las bauxitas se ubican

Tabla 1.—Análisis químicos (elementos mayores) de las bauxitas de la Zona Surpirenaica, de las Catalánides y del Maestrazgo (en %).

	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5	SP-6	SP-7	CT-1	CT-2	CT-3	CT-4	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4
SiO ₂	15,16	11,55	13,55	40,40	18,92	22,10	26,22	9,21	24,78	35,46	35,34	9,60	31,56	28,35	66,18
Al ₂ O ₃	45,09	52,29	64,84	34,28	45,03	41,46	23,25	56,20	42,52	33,76	33,78	48,65	28,14	26,12	17,35
Fe ₂ O ₃	22,01	17,96	0,96	6,19	20,28	20,25	37,57	16,96	15,73	13,85	15,38	11,44	22,92	28,50	7,09
MnO.....	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,17	0,01
MgO.....	0,20	0,19	0,05	0,64	0,08	0,52	0,16	0,08	0,08	0,11	0,17	0,08	0,29	0,39	0,08
CaO.....	0,25	0,20	1,06	1,34	0,12	0,26	0,20	0,13	0,20	0,19	0,14	2,97	1,20	0,29	0,20
Na ₂ O.....	0,03	0,02	0,02	0,06	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	0,03	0,08
K ₂ O.....	0,03	0,01	0,03	0,32	0,01	0,06	0,02	0,01	0,01	0,11	0,02	0,01	0,10	0,28	0,19
TiO ₂	2,50	3,08	3,06	1,97	2,33	1,82	1,25	3,69	3,02	2,70	1,58	2,45	1,97	1,50	1,08
P ₂ O ₅	0,20	0,20	0,27	0,17	0,25	0,19	0,22	0,25	0,22	0,30	0,17	0,22	0,22	0,22	0,20
P.F.....	13,09	13,39	15,80	15,35	12,72	13,08	10,54	13,23	13,16	13,08	13,23	24,39	13,39	13,94	7,52
Alfa.....	-0,71	-0,81	-0,82	0,00	-0,64	-0,55	-0,04	-0,86	-0,50	-0,11	-0,11	-0,83	-0,05	-0,08	2,24
f.....	0,37	0,28	0,01	0,08	0,32	0,32	0,76	0,26	0,23	0,20	0,22	0,20	0,38	0,52	0,08

sobre un núcleo de materiales Mesozoicos con una fuerte vergencia estructural hacia la Cuenca del Ebro. Los materiales bauxíticos (bauxitas y arcillas bauxíticas) presentan un dispositivo estratigráfico que varía desde el norte hasta el sur. En la parte sur, las arcillas bauxíticas aparecen en varios horizontes, de los cuales el más inferior se encuentra sobre una superficie kárstica desarrollada sobre dolomías del Jurásico superior y fosilizada por sedimentos de edad Barremiense. Hay al menos otros tres horizontes de arcillas bauxíticas sobre otras tantas barras de calizas continentales karstificadas. La mineralogía de estas arcillas bauxíticas está constituida por caolinita y hematites en proporciones variables, presentando abundantes texturas pisolíticas.

En la parte norte, las bauxitas aparecen en forma de bolsadas asociadas a una estructura cabalgante hacia el norte. Las bolsadas se presentan rellenando un karst reactivado desarrollado sobre dolomías de edad Jurásico medio-superior y fosilizado por areniscas de edad Albense. La mineralogía de estas bauxitas está formada por gibbsita y caolinita de baja cristalinidad. En este caso, parece que la génesis de las facies bauxíticas puede estar relacionada con la circulación de aguas carbonáticas a través de arcillas caoliníferas. Este proceso sería claramente post-tectónico y parece que queda confirmado con la baja cristalinidad de las caolinitas asociadas, así como por el desarrollo de una generación de espeleotemas de morfología fibrosoradiada en el seno de las cavidades kársticas reactivadas.

Metodología

Después de un estudio previo de elementos traza en las bauxitas del Noreste de la Península Ibérica (Ordóñez *et al.*, 1989c), se seleccionaron un total de quince muestras. Estas, después de ser reducidas a polvo en un mortero de ágata y tamizadas a 40 micras, fueron enviadas al Servicio de Análisis de Rocas y Minerales del CNRS (Nancy, Francia) para su estudio analítico. Dicho estudio consistió en la determinación de la composición en elementos

mayores, menores, trazas y tierras raras, análisis llevado a cabo en un espectrómetro con excitación de plasma (ICP) «Jobin Yvon JY 70». En cuanto al estudio estadístico de los resultados obtenidos, se realizó un análisis factorial de todos los elementos analizados en cada muestra, previa obtención de las matrices de correlación.

Resultados y discusión

Elementos mayores y menores

Las muestras analizadas en las bauxitas de la Zona Surpirenaica presentan contenidos muy variables en SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ (tabla 1). Así, el SiO₂ oscila entre el 11 % y el 40 %, el Al₂O₃ entre el 23 % y el 65 % y, por último, el Fe₂O₃ varía entre el 1 % y el 38 %. Por su parte, las muestras pertenecientes a las Catalánides muestran un rango de variación algo menor (SiO₂ = 9 %-35 %, y Al₂O₃ = 34 %-56 %), especialmente en el caso del Fe₂O₃ (14 %-17 %). Para las muestras del Maestrazgo, de nuevo los contenidos varían ampliamente (SiO₂ = 10 %-66 %; Al₂O₃ = 17 %-49 % y Fe₂O₃ = 7 %-28 %). En este grupo, incluso, la muestra MS-4 difícilmente podría denominarse como una bauxita en base a su contenido en Al₂O₃ (17,35 %).

Si representamos los valores de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ en un diagrama ternario similar al utilizado por Oti (1987), se puede observar la amplia dispersión que presentan las muestras estudiadas (fig. 2), no pudiéndose establecer campos definidos ni en base a sus contenidos, ni en base a su localización geográfica. Estos valores en SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ nos permiten conocer, por otro lado, la calidad de las muestras estudiadas en cuanto a su carácter bauxítico. Para ello, Ordóñez (1987) establece los índices alfa y f definidos como:

$$\text{alfa} = \frac{\% \text{SiO}_2 \cdot 0,85 - \% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$f = \frac{\%Fe_2O_3}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}$$

La inclusión de los materiales analizados en un diagrama binario alfa-f (fig. 3), tampoco permite asignar una calidad determinada en función de su posición geográfica. Así, las muestras con una mayor calidad pertenecen tanto a la zona Surpirenaica (muestras SP-2 y SP-3) como a las del Maestrazgo (MS-1) y Catalánides (CT-1).

El resto de elementos mayores y menores analizados apenas poseen importancia en cuanto a sus contenidos, pues salvo el TiO_2 y la pérdida por calcinación, los demás presentan contenidos que raramente superan el 1 %, exceptuando el Na_2O en las muestras pertenecientes al Maestrazgo, cuyos valores oscilan entre el 1 % y el 2,5 %.

Elementos traza

Los resultados obtenidos en el análisis de los elementos traza, para las muestras estudiadas, quedan reflejados en la tabla 2. Más que analizar individualmente el contenido de cada elemento en los diferentes materiales, resulta interesante el estudio de éstos a través de diagramas, tanto triangulares como binarios.

Para el primer caso, diagramas triangulares, se ha realizado la combinación de los contenidos en zirconio, cromo y galio. Este tipo de diagramas son muy utilizados, especialmente en cuanto se refiere a la posible obtención de datos relativos al carácter de la roca madre de las bauxitas de origen kárstico. De acuerdo con esto, el zirconio ha sido elegido como elemento «característico» de las rocas ácidas y/o intrínsecas, el cromo como «característico» de las rocas ultrabásicas y el galio por su carácter de elemen-

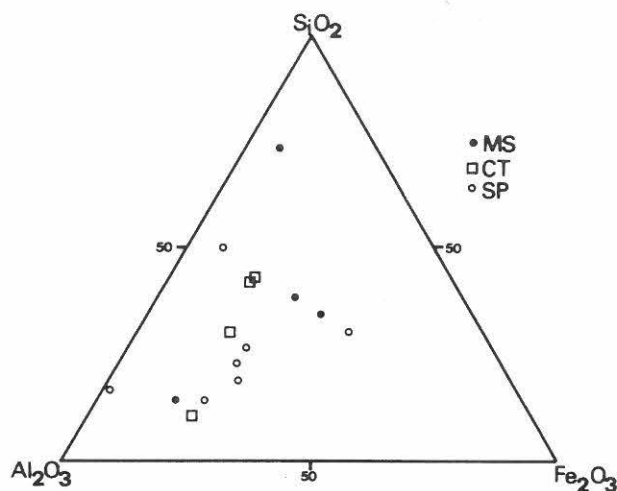


Fig. 2.—Representación de las muestras analizadas en un diagrama ternario $SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$. MS: Maestrazgo; CT: Catalánides, y SP: Surpirenaica.

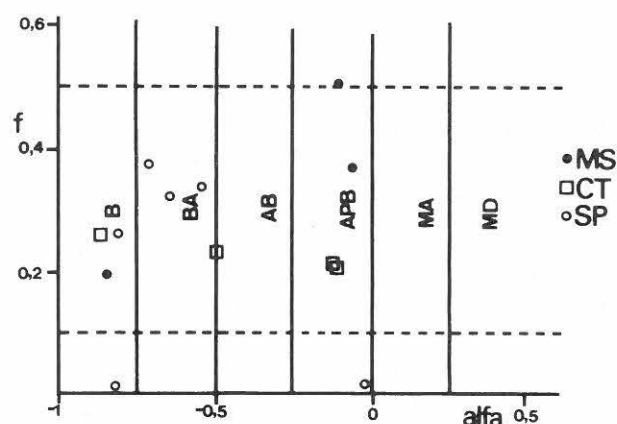


Fig. 3.—Situación de las muestras estudiadas en un diagrama alfa-f. MS: Maestrazgo; CT: Catalánides, y SP: Surpirenaica.

Tabla 2.—Análisis químicos (elementos traza) de las bauxitas de la Zona Surpirenaica, de las Catalánides y del Maestrazgo (en p.p.m.).

	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5	SP-6	SP-7	CT-1	CT-2	CT-3	CT-4	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4
.....	4	6	294	25	4	28	4	4	4	68	4	4	16	12	125
.....	7	7	2	8	4	9	11	3	2	3	3	5	5	8	2
.....	11	5	4	6	4	24	26	4	4	4	4	4	18	41	4
.....	383	445	390	377	396	277	428	428	306	297	234	324	194	217	136
.....	19	29	26	74	14	8	15	28	28	28	12	24	79	86	15
.....	64	62	88	40	53	60	53	99	73	39	35	58	37	57	26
.....	34	43	41	39	49	39	28	50	41	33	6	31	40	27	4
.....	138	225	57	168	90	242	128	42	80	84	98	58	131	152	32
.....	7	6	4	9	6	8	11	5	4	6	4	4	10	20	9
.....	55	61	27	39	47	42	63	54	56	45	30	40	35	48	11
.....	41	20	539	34	130	28	111	269	202	1.499	63	76	125	74	625
.....	38	45	43	33	31	31	22	50	43	35	33	35	24	27	12
.....	441	472	154	267	377	385	750	415	342	272	347	372	290	390	151
.....	75	129	51	86	46	59	111	64	53	52	42	61	106	132	26
.....	22	40	22	129	20	12	88	14	21	37	20	21	163	175	24
.....	659	724	703	455	618	394	334	797	650	549	356	549	473	465	258

to más o menos neutro. En la figura 4 se observa la posición de las muestras analizadas en el diagrama citado. Si incluimos los campos correspondientes a las rocas ácidas, intermedias, básicas y ultrabásicas, definidos por Ozlu (1983), las muestras estudiadas quedan incluidas, en su mayor parte, en el campo correspondiente a las rocas intermedias, exceptuando dos muestras (SP-4 y SP-7) que se sitúan, una en el límite de las zonas intermedia y básica (SP-4), y la otra, en pleno dominio de las rocas básicas (SP-7).

Por su parte, en la figura 5 se representan las muestras en un diagrama binario Cr-Be, en el que se incluyen los valores medios, en estos elementos, de las rocas ultrabásicas, básicas y ácidas, así como el campo de influencia de las bauxitas kársticas tomado de Horvath y Peter (1984). Las muestras quedan situadas, casi en su totalidad, en dicho campo y a su vez relativamente próximas al punto correspondiente a las rocas básicas.

Tierras raras

Los contenidos de los diferentes elementos de las tierras raras quedan reflejados en la tabla 3. A su vez, en la figura 6 se representan estos valores tomando como factor de normalización la chondrita. De los diferentes intentos de establecer correlaciones entre la suma total de las tierras raras ($\Sigma t.r.$) y los elementos mayores y trazas, tan sólo se han obtenido resultados positivos con el Cr y el Ni (fig. 7), con coeficientes de correlación de 0,53 y 0,70, respectivamente. Hay que hacer constar que, a pesar de algunos datos que se obtienen observando las tablas 1 y 3 (la muestra con menos contenido en el $\Sigma t.r.$ —MS-4— es la muestra con mayor contenido en SiO_2 y menor contenido en Al_2O_3 y TiO_2 ; la muestra con mayor valor en el $\Sigma t.r.$ —SP-2— es una de las de menos contenido en SiO_2 y Al_2O_3 ; etc.), lo cierto es que el conjunto de muestras no ofrece ninguna correlación importante entre el $\Sigma t.r.$ y los elementos mayores, correlación ésta que sería de esperar si existiese

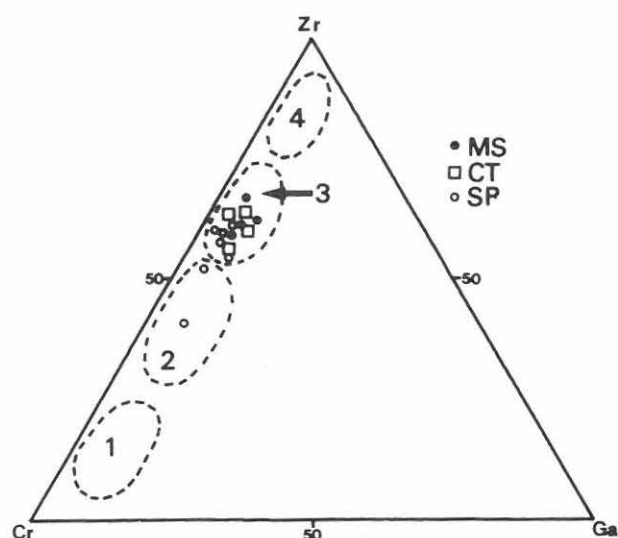


Fig. 4.—Representación de los materiales en un diagrama Zr-Cr-Ga. MS: Maestrazgo; CT: Catalánides, y SP: Surpirenaica. 1: Rocas Ultrabásicas; 2: Rocas Básicas; 3: Rocas Intermedias, y 4: Rocas Ácidas.

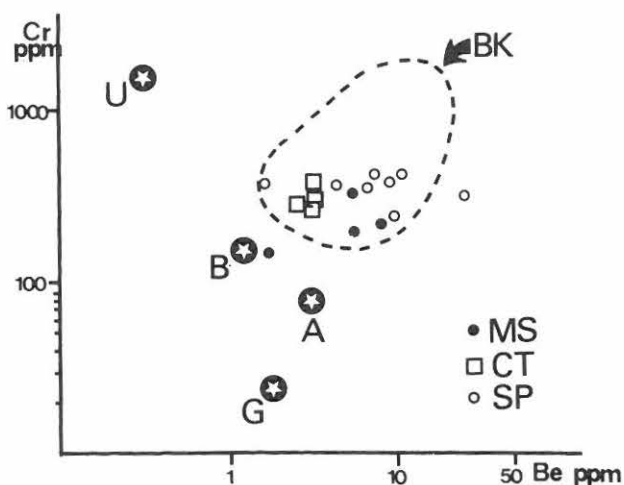


Fig. 5.—Situación de las muestras en un diagrama Cr-Be. MS: Maestrazgo; CT: Catalánides, y SP: Surpirenaica. U: Rocas Ultrabásicas; B: Rocas Básicas; A: Arcillas, y G: Granitos. BK: Zona de las bauxitas kársticas.

Tabla 3.—Análisis químicos (Tierras Raras) de las bauxitas de la Zona Surpirenaica, de las Catalánides y del Maestrazgo (en p.p.m.).

	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5	SP-6	SP-7	CT-1	CT-2	CT-3	CT-4	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4
La.....	39,62	87,16	34,09	62,97	27,70	55,66	78,37	35,49	33,33	104,97	18,00	15,90	97,38	114,30	17,62
Nd.....	62,86	124,49	17,06	48,67	11,39	53,24	123,20	21,76	20,50	88,66	15,94	18,85	66,08	78,14	9,71
Eu.....	4,24	6,18	0,68	2,06	0,65	2,19	5,46	1,18	0,83	2,34	0,88	1,03	2,79	3,43	0,39
Dy.....	17,31	23,38	5,81	10,16	5,56	9,73	22,15	8,02	6,27	7,71	5,31	7,39	13,94	16,45	3,68
Yb.....	9,71	11,31	3,97	6,25	4,08	5,41	12,45	5,41	4,30	4,65	3,35	4,30	7,53	9,17	2,69
Ce.....	184,80	374,89	70,32	91,27	51,93	179,83	209,40	58,63	106,29	203,10	33,50	58,78	144,60	186,29	32,25
Sm.....	18,69	30,29	4,06	11,26	3,44	11,72	27,56	6,03	4,62	14,24	4,32	5,18	14,87	17,64	2,32
Gd.....	18,40	26,77	3,97	9,39	3,47	9,75	19,65	5,83	4,37	8,69	4,25	5,40	13,37	15,88	2,38
Er.....	9,16	12,40	3,84	6,21	3,80	5,60	12,19	5,27	4,18	4,52	3,34	4,47	8,12	9,57	2,45
Lu.....	1,59	1,80	0,63	0,99	0,66	0,88	1,93	0,83	0,67	0,70	0,60	0,68	1,20	1,53	0,39
$\Sigma t.r.$	366,38	698,67	144,43	249,23	112,68	334,01	512,36	148,45	185,36	439,04	89,44	121,98	369,88	452,40	73,88

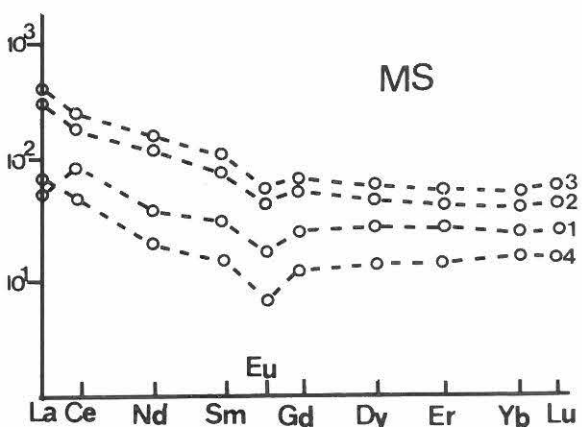
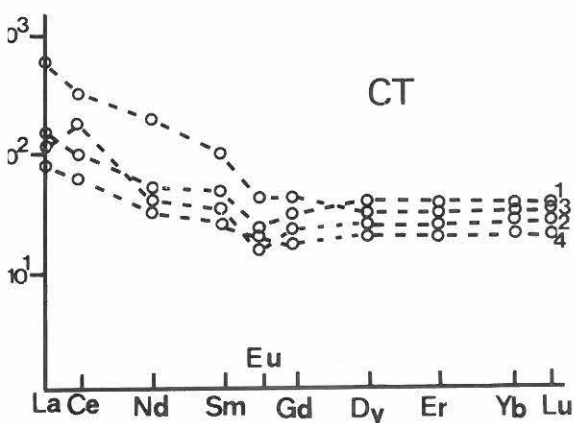
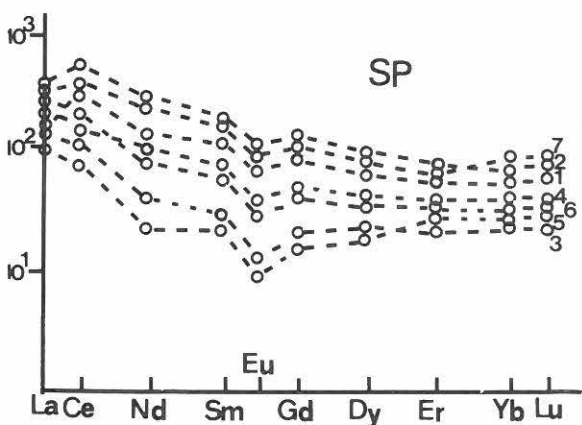


Fig. 6.—Representación de las muestras estudiadas en diagramas normalizados (Chondrita). MS: Maestrazgo; CT: Catalánides, y SP: Surpirenaica.

una cierta relación entre la mineralogía y la composición en tierras raras.

En cuanto a la figura 6, se puede observar que el desarrollo de las gráficas para las diferentes muestras en las distintas zonas estudiadas es bastante semejante. Así, se puede destacar la existencia de una depresión en los contenidos relativos en europio en prácticamente todas las muestras, depresión que suele caracterizar un ambiente reductor. Por otra parte, no existe una depresión en los contenidos relativos en cerio, hecho éste característico del ambiente marino, presentando incluso algunas muestras (SP-1, -2 y -6, CT-2 y MS-1), anomalías positivas en dicho elemento. También hay que hacer notar, por último, que al igual que sucedía con los elementos mayores, menores y traza, en las tierras raras no se observa ninguna característica especial en función de las zonas, sino que éstas presentan pautas comunes para todas ellas.

Para una mejor discriminación entre las muestras, se han calculado los coeficientes de acumulación de las tierras raras, definidos por (Shaw, 1964):

$$R = 1/n \sum_{i=1}^n k_i/K_i$$

donde:

R = coeficiente de acumulación de las tierras raras.

n = número de tierras raras estudiadas.

i = tierra rara considerada.

k_i = contenido medio de la tierra rara en la roca.

K_i = contenido medio de la tierra rara en la Litosfera.

los valores obtenidos se muestran en la tabla 4, observándose que las muestras poseen valores de «R» ciertamente variables y en un rango que oscila entre 0,67 (muestra MO-4) y 4,63 (SO-2). Si comparamos estos datos con los obtenidos de igual forma (tabla 4) para muestras de diferentes características (ultrabásicas, básicas, ácidas e intermedias —sienitas—) a partir de los contenidos expresados por Taylor (1964) y Turekian y Wedepohl (1961), se observa que una gran parte de las muestras presentan valores de «R» en el rango de las rocas intermedias, mientras que el resto entraría en una zona confusa válida tanto para las rocas ácidas como para las básicas. Esta tendencia se puede observar más claramente al representar las muestras en un diagrama «R»-Ce (fig. 8). Siguiendo a Ozlu (1983), se podría afirmar que la roca madre del material bauxítico probablemente tendría las características antes citadas, volviendo a incidir en el aspecto de que tampoco existen diferencias entre unas zonas y otras por lo que dicha roca madre podría ser semejante para las diferentes zonas estudiadas.

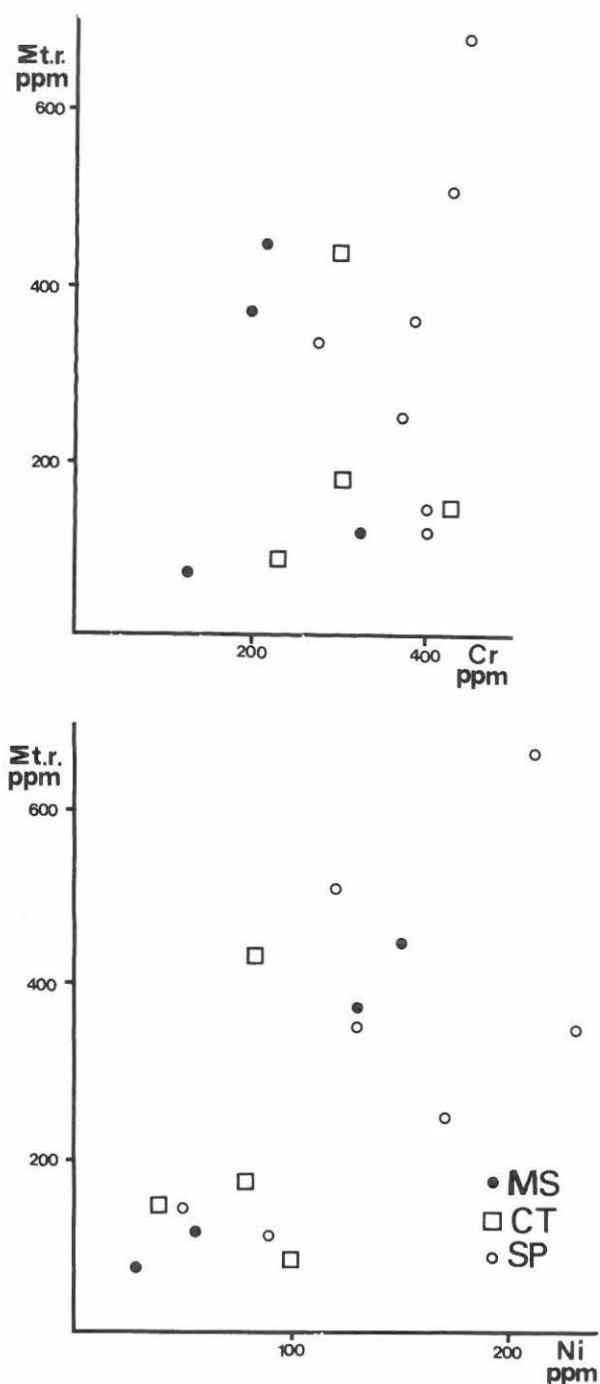


Fig. 7.—Diagramas de correlación $\Sigma t.r.-Cr$ y $\Sigma t.r.-Ni$ en las muestras estudiadas. MS: Maestrazgo; CT: Catalánides, y SP: Surpirenaica.

La relación $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ (Henderson, 1986), es decir, el cociente entre el sumatorio de las tierras raras ligeras y el sumatorio de las pesadas, puede considerarse, de acuerdo con Crnicki y Jurkovic

(1989), un buen carácter discriminante entre bauxitas de áreas de origen diferentes. En este sentido, las bauxitas del NE de la Península Ibérica presentan unos valores (tabla 5) muy semejantes entre sí y, desde luego, muy próximos a las bauxitas triásicas de Montenegro (Yugoslavia), estudiadas por los autores anteriormente citados. Como término de comparación hemos utilizado los datos correspondientes a las bauxitas kársticas de Jamaica (tabla 5), tomados de Lyew-Ayee *et al.* (1989). Según estos autores, dichas bauxitas proceden de la alteración, sobre un substrato calcáreo, de cenizas volcánicas andesíticas. Los valores de la relación $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ en estas muestras son bastante más elevados que los que presentan las bauxitas objeto de este trabajo y poseen, a su vez, coeficientes de variación también más elevados.

Dentro de las muestras aquí estudiadas, se puede señalar una cuyo comportamiento es claramente anómalo (CT-3). Esta muestra fue tomada en la mina Adelaida y presenta unos valores de las relaciones $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ y $(La/Lu)_{chn}$, ambas con un significado análogo, muy altos en relación con el resto de las muestras. Posiblemente esta anomalía pueda deberse al yacente evaporítico de la mina Adelaida, ya que la relación $(La/Lu)_{chn}$ en anhidritas parece ser muy alta (Cullers y Graff, 1984).

La relación La/Y puede utilizarse como un criterio para valorar el carácter ácido o básico del medio de sedimentación, afirmación ésta introducida por Zupčević *et al.* (1986) y modificada por Crnicki (1987) (trabajo éste citado en Crnicki y Jurkovic, 1989). Según estos autores, relaciones La/Y superiores a la unidad indican un medio de deposición alcalino, mientras que valores de esta relación inferiores a la unidad indican, lógicamente, un medio de sedimentación ácido. Resulta sorprendente (tabla 5), que con excepción de la muestra CT-3, los valores de esta relación, para las muestras analizadas, son siempre menores que uno y con coeficientes de variación muy pequeños. Por su parte, las muestras de Jamaica anteriormente consideradas presentan valores casi siempre superiores a uno. Si atendemos a este carácter, posiblemente se puede adelantar la existencia de importantes diferencias entre ambos tipos de yacimientos (tipo Mediterráneo y tipo Jamaica), comúnmente considerados similares.

La anomalía del europio (Eu/Eu^*), ha sido estudiada mediante la ecuación:

$$2 \times Eu_{chn} / Sm_{chn} + Gd_{chn}$$

esta anomalía puede interpretarse en relación con el carácter heredado, o bien en relación con la reducción del europio +3 a europio +2, hecho éste que puede tener lugar bajo condiciones moderadamente reductoras. Los valores de esta relación son muy homogéneos (tabla 5) y con coeficientes de variación

Tabla 4.—Valores del coeficiente de acumulación de elementos traza («R») para las bauxitas estudiadas así como para los diferentes tipos de rocas utilizados para el estudio comparativo.

Muestra	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5	SP-6	SP-7	CT-1	CT-2	CT-3	CT-4
«R»	3,22	4,63	1,08	2,04	0,98	2,11	4,30	1,40	1,23	2,29	0,92

Muestra	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4	R. ultrabásicas	R. básicas	R. Intermedias	R. ácidas
«R»	1,18	2,78	3,35	0,67	0,21	0,78	2,93	1,58

Tabla 5.—Valores de diferentes índices para las bauxitas estudiadas así como para otras utilizadas como comparación (JAM = Jamaica). NASC = North America Shale Composite.

Muestra	LREE/HREE	La/Y	Eu/Eu*	(La/Lu) _{cn}	Ce/Ce*
SP-1	5,52	0,50	0,697	2,47	1,95
SP-2	8,23	0,65	0,656	4,84	1,91
SP-3	6,93	0,70	0,516	5,41	1,51
SP-4	6,55	0,66	0,601	6,36	0,89
SP-5	5,41	0,58	0,575	4,20	1,46
SP-6	9,65	0,88	0,615	6,33	1,80
SP-7	6,64	0,66	0,690	4,06	1,12
media	6,99	0,66	0,621	4,81	1,52
des. std.	1,51	0,12	0,065	1,38	0,40
CT-1	4,85	0,57	0,606	4,28	1,12
CT-2	8,37	0,63	0,561	4,97	2,16
CT-3	16,06	1,99	0,602	15,00	1,14
CT-4	4,31	0,41	0,626	3,00	1,07
media	8,40	0,90	0,599	6,81	1,37
des. std.	5,42	0,73	0,027	5,52	0,53
MS-1	4,48	0,27	0,596	2,34	1,83
MS-2	7,37	0,82	0,599	6,81	1,37
MS-3	7,60	0,79	0,620	7,47	1,06
MS-4	5,37	0,62	0,508	4,52	1,29
media	6,21	0,63	0,581	5,61	1,29
des. std.	1,52	0,25	0,050	2,68	0,39
NASC	8,90	—	0,690	6,67	1,22
JAM-1	6,32	1,71	1,082	7,82	0,99
JAM-2	17,47	3,22	0,950	18,45	1,81
JAM-3	5,16	0,42	1,047	5,77	0,79
JAM-4	6,53	0,67	0,946	10,32	0,74
JAM-5	25,59	5,08	0,716	40,51	0,85
JAM-6	7,35	1,46	1,118	18,38	1,03
media	11,40	2,09	0,977	16,88	1,04
des. std.	8,28	1,76	0,145	12,74	0,40

muy bajos. En la figura 9 se ha representado la relación Eu/Eu* frente a La/Y, lo cual podría representar, en cierto modo, una representación Eh-pH del medio de sedimentación. En una primera aproximación se puede pensar en un medio ácido y moderadamente reductor durante el proceso de génesis de las bauxitas del NE de la Península Ibérica.

La anomalía del cerio (Ce/Ce*), se ha determinado mediante la ecuación:

$$3 \times \text{Ce}_{\text{chn}} / \text{Nd}_{\text{chn}} + 2 \times \text{La}_{\text{chn}}$$

los valores obtenidos para esta relación muestran una moderada anomalía positiva en este elemento, siendo los valores de esta anomalía superiores a los estimados para la NASC (tabla 5), y muy especialmente en el caso de las bauxitas de las zonas Surpirenaica y Catalánides, que son los verdaderos materiales bauxíticos. Esta anomalía del cerio se ha interpretado, en el caso de los nódulos de manganeso del fondo oceánico, como una precipitación directa de los hidróxidos trivalentes de las tierras raras junto con

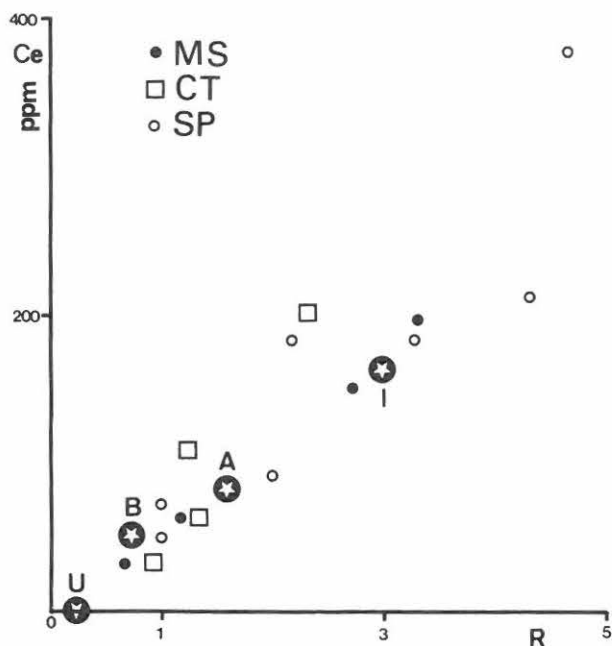


Fig. 8.—Representación gráfica R-Ce para los materiales estudiados. MS: Maestrazgo; CT: Catalánides, y SP: Surpirenaica. U: Rocas Ultrabásicas; B: Rocas Básicas; I: Rocas Intermedias, y A: Rocas Ácidas.

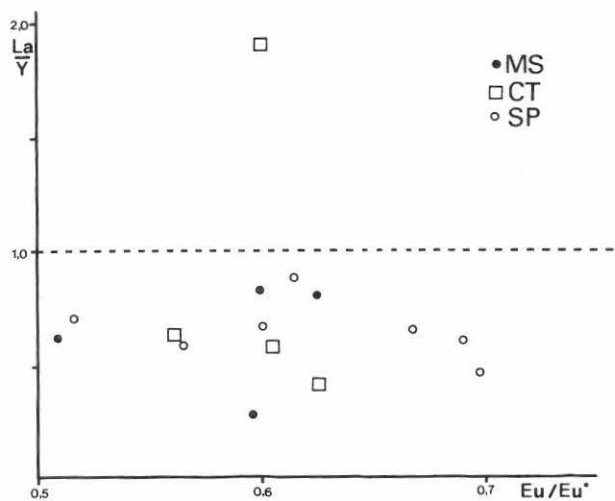


Fig. 9.—Situación de las muestras analizadas en un diagrama Eu/Eu*-La/Y. MS: Maestrazgo; CT: Catalánides, y SP: Surpirenaica.

los hidróxidos de hierro. Esta interpretación está de acuerdo con las consideraciones mineralogénicas realizadas por Ordóñez *et al.* (1989b), que consideran que las fases geloidales de los hidróxidos de Fe,

Al, Ti... constituyen los minerales precursores de las fases minerales presentes en los yacimientos bauxíticos. Pero, además, esta afirmación está justificada por la fuerte asociación entre el hierro y el $\Sigma t.r.$, que se manifiesta en el análisis multivariante que a continuación se comenta.

El análisis factorial de las variables analíticas obtenidas se llevó a cabo tomando como variables los elementos estudiados, excepto en el caso del SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , los cuales vienen representados por los valores de α y f , según las relaciones expresadas anteriormente y descritas por Ordóñez (1987). La distribución de los valores de los factores se puede observar en la tabla 6, en la que se incluyen también las diferentes especies catiónicas de los elementos analizados ordenados en función de su potencial iónico. Se puede observar que el primer factor está

Tabla 6.—Influencia de los diferentes cationes en los tres primeros factores, incluyendo los valores correspondientes al radio iónico (r) y a la relación entre la carga (Z) y el radio iónico.

Cación	r	Z/r	Factores		
			I	II	III
Ti ⁺⁴	0,68	5,88	—	0,88	—
Al ⁺³	0,51	5,80	—	0,89	—
Be ⁺²	0,35	5,71	0,65	—	—
Nb ⁺⁴	0,74	5,41	—	0,81	—
Zr ⁺⁴	0,79	5,06	—	0,90	—
Ga ⁺⁴	0,62	4,84	—	0,80	—
Cr ⁺³	0,63	4,76	0,40	0,67	—
Fe ⁺³	0,64	4,69	0,62	—	—
V ⁺³	0,74	4,05	0,66	—	—
Th ⁺⁴	1,02	3,92	—	0,89	—
Sa ⁺³	0,81	3,70	0,67	0,50	—
Lu ⁺³	0,85	3,53	0,90	—	—
Yb ⁺³	0,86	3,49	0,91	—	—
Er ⁺³	0,89	3,37	0,91	—	—
Dy ⁺³	0,92	3,26	0,92	—	—
Y ⁺³	0,92	3,26	0,75	—	0,54
Gd ⁺³	0,97	3,09	0,94	—	—
Eu ⁺³	0,98	3,06	0,97	—	—
Sm ⁺³	1,00	3,00	0,97	—	—
Ni ⁺²	0,69	2,90	0,65	—	—
Nd ⁺³	1,04	2,88	0,94	—	—
Ce ⁺³	1,07	2,80	0,91	—	—
Co ⁺²	0,72	2,78	0,40	—	0,68
Cu ⁺²	0,72	2,78	—	—	0,88
La ⁺³	1,14	2,63	0,67	—	0,61
Mn ⁺²	0,80	2,50	—	—	0,83
Zn ⁺²	0,74	2,70	—	—	0,85
Ca ⁺²	0,99	2,02	—	—	—
Sr ⁺²	1,12	1,79	—	—	—
Eu ⁺²	1,24	1,61	—	—	—
Ba ⁺²	1,34	1,49	—	—	—
Na ⁺¹	0,97	1,03	—	—	—
K ⁺¹	1,33	0,75	—	—	—
Rb ⁺¹	1,47	0,68	—	—	0,78

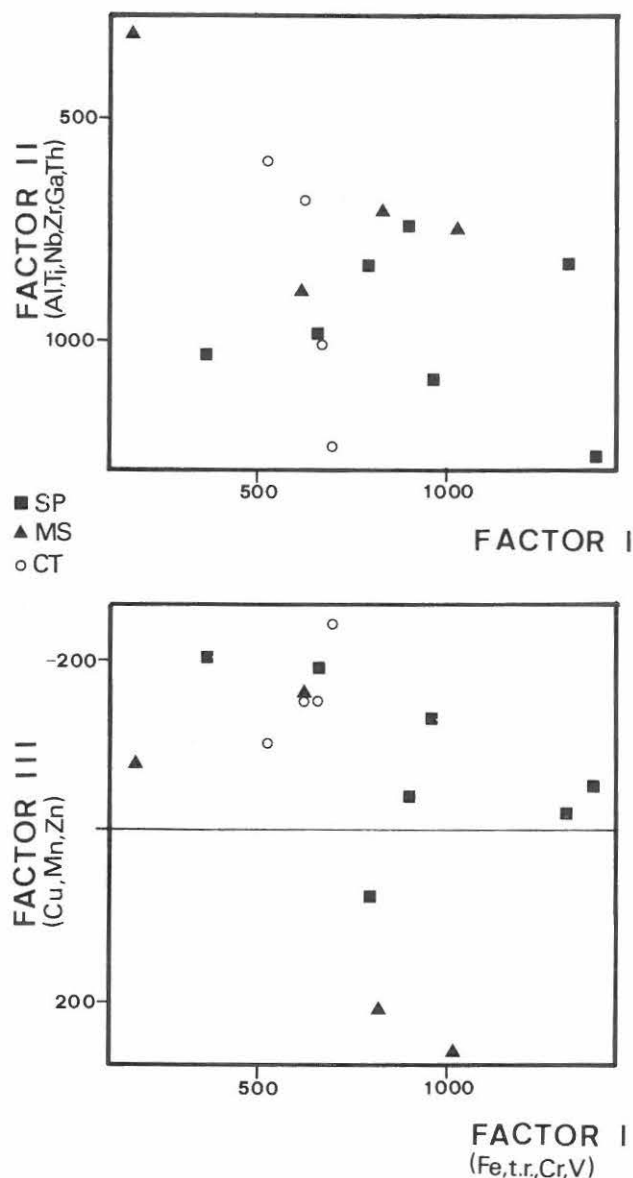


Fig. 10.—Posición de las muestras en diagrama de ejes factoriales I-II y I-III. MS: Maestrazgo; CT: Catalánides, y SP: Surprenaica.

relacionado con F^{+3} , V^{+3} , Sc^{+3} , y $\Sigma t.r.$; el segundo factor está representado por los elementos bauxitófilos, Al^{+3} , Ti^{+4} , Nb^{+4} , Zr^{+4} , Ga^{+4} , Th^{+4} ... Valeton *et al.* (1989) han señalado que la relación Nb/Zr puede ser significativa del origen a partir de la alteración de rocas madres. Otro tanto se puede decir también de la relación Ga/Zr (Ozlu, 1983, y Bustillo *et al.*, 1990). Además, Valeton *et al.* (1989) señalan que el zirconio no está únicamente en minerales tipo zircón, sino en otros como la astrofilita, eudyalita y lavenita. Ordóñez *et al.* (1989c) señalaban la vinculación

entre el Zr, Ga, minerales de titanio y boehmita, lo que planteaba una significación «no detrítica» del zirconio, sino más bien en relación con la bauxitogénesis.

Por último, el tercer factor del análisis factorial parece relacionarse de una manera muy clara con cationes solubles: Y^{+3} , Mg^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , La^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2} ... La representación de las muestras estudiadas en función de los factores obtenidos (fig. 10) vuelve a mostrar un alto grado de semejanza entre todas ellas y, a su vez, entre las diferentes zonas consideradas.

Consideraciones finales

De los resultados analíticos obtenidos y su interpretación, se pueden establecer una serie de consideraciones finales sobre las bauxitas kársticas del Noroeste de la Península Ibérica:

1. Las muestras analizadas pretenden representar diferentes yacimientos de materiales bauxíticos con valores variables de sus características químicas referidas a los elementos mayoritarios. La clasificación de las mismas en función de sus valores de alfa y f puede dar una idea errónea sobre la calidad de las mismas, aunque recientemente se ha apuntado la presencia de importantes procesos de silicificación y caolinización de las mismas (La Iglesia y Ordóñez, 1989e).

2. La naturaleza litológica del área de origen muestra una gran homogeneidad, como ha puesto de manifiesto el análisis factorial, los coeficientes de acumulación, las anomalías del europio, etc. Por otra parte, los diagramas Cr-Be dan unos valores análogos al de otras bauxitas kársticas del tipo Mediterráneo.

3. Los diferentes métodos utilizados indican que las rocas madre de las bauxitas estudiadas poseen, probablemente, un carácter de tipo intermedio. Dada la disposición geográfica de las bauxitas y los datos paleogeográficos del NE de la Península Ibérica (Alvarado, 1980), pudiera pensarse que las áreas madre se disponían alrededor del macizo del Ebro, área emergida durante el Jurásico que ocuparía una posición como la que se indica en la figura 1. Por ello, y dado que durante el Triás —según Castillo (1974)— la zona estaría ocupada por un importante surco, se puede suponer razonablemente que los materiales de edad Pérmico, Triásico y Jurásico inferior serían las rocas madre de estos materiales.

4. El medio de sedimentación, deducido de la relación La/Y y de la anomalía del europio, podría encajar con el modelo que propone Petraschek (1989) de una plataforma costera karstificada, ya que el medio presenta ligeras tendencias ácidas y reductoras,

lo que obliga a revisar algunas ideas anteriores en el sentido de un sistema kárstico en ambiente continental y con un amplio desarrollo vertical.

Referencias

- Alvarado, M. (1980). Introducción a la Geología General de España. *Bol. Geol. Min.*, 91, 1-66.
- Bustillo, M.; Fort, R., y Ordóñez, S. (1990). Aplicación del coeficiente de acumulación de elementos traza a las bauxitas del Noreste de España. *Bol. Geol. Min.*, en prensa.
- Castillo, F. (1974). Le Trias évaporitique des bassins de la vallée de l'Ebre et de Cuenca. *Bull. Soc. Geol. France*, 16, 666-676.
- Closas, J. (1952). Las bauxitas del NE de España. *Congr. Geol. Inter. C.R. 19. Alger, Section 12*, 199-223.
- Combes, P. J. (1969). Recherches sur la gènes des bauxites dans le Nord-Est de l'Espagne, Le Languedoc et l'Ariège (France). *Mém. Centre d'Etudes et de Rech. Geol. et Hydrogéol.*, 3-4, 242 págs.
- Crnicki, J. y Jurkovic, I. (1989). Rare earth elements in triassic bauxites of Croatia (Yugoslavia). *Travaux*, 19, 239-248.
- Cullers, R. F. y Graff, J. L. (1984). Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: predominantly basic and ultrabasic rocks. En: *Rare Earth Element Geochemistry* (P. Henderson, ed.) Elsevier, Amsterdam, 275-315.
- Faura i Sans, M. y Bataller, J. (1920). Les bauxites triasiques de la Catalogne. *Bull. Soc. Geol. France*, 4. ser. 20, 251-263 y 422-479.
- Font i Tullot, J. M. (1951). Análisis roentgenográficas de lagunas bauxitas de la región NE de España. *Estudios Geol.*, 13, 113-130.
- Galán, E.; López Aguayo, F., y Aza, S. (1976). Bauxitic clays of NE Teruel (Spain). *Seventh Conf. Clay Mineralogy and Petrology*, Karlovy Vary 1976, 487-497.
- Horvath, I. y Peter, Z. (1984). Geochemical Investigations of the Iharkut bauxite. *Travaux*, 14-15, 101-116.
- La Iglesia, A. y Ordóñez, S. (1990). Cristalinidad de caolinitas en yacimientos de bauxitas cársicas del NE de España. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, en prensa.
- Lywe-Ayee, P. A.; Scroggins, E. A.; Kronberg, B. I.; Doherty, W., y Vander Voet, A. (1989). Genesis of Jamaica bauxites: a Geochemical model. *Travaux*, 19, 193-200.
- Maksimovic, Z. y Roaldset, E. (1976). Lanthanide elements in some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux*, 13, 199-220.
- Ordóñez, S. (1977). *Las bauxitas españolas como mena de aluminio*. Fundación Juan March, Madrid 33, 64 págs.
- Ordóñez, S. (1987). *Investigación de menas aluminosas del Noreste de España*. ITGE, Madrid (inédito).
- Ordóñez, S.; Mejías, A. G., y Mendiña, J. (1989a). Stratigraphic position of karstic bauxites deposits in Northeastern Spain. *28th Inter. Geol. Congr. Washington*, 3, 494.
- Ordóñez, S.; Soriano, J., y Baldomero, J. A. (1989b). Genesis and mineralogical evolution of karstic bauxites in Northeastern Spain. *28th Inter. Geol. Congr. Washington*, 2, 550.
- Ordóñez, S.; Bustillo, M.; Fort, R., y Mendiña, J. (1989c). Estudio geoquímico de las bauxitas del Noreste de España. *III Congr. Geoquímica de España*, 1, 61-71.
- Ordóñez, S.; Soriano, J., y García del Cura, M. A. (1989d). Mineralogénesis de bauxitas cársicas del NE de España: datos químicos de EDRX. *III Congr. Geoquímica de España*, 1, 45-60.
- Oti, M. N. (1987). Geochemical and textural characterization of laterites of Southeastern Nigeria. *Chem. Geol.*, 60, 63-72.
- Ozlu, N. (1983). Trece-element content of «karst bauxites» and their parent rocks in the Mediterranean Belt. *Mineral. Deposita*, 18, 469-476.
- Pattan, J. N. y Appangoudar, S. M. (1988). Geochemical behaviour of trace elements during bauxite formation at Belgaum (Karnataka) and Yercaud (Tamil Nadu), India. *Chem. Geol.*, 69, 291-297.
- Petruscheck, W. E. (1989). The genesis of allochthonous karst-type bauxite deposits of southern Europe. *Mineral. Deposita*, 24, 77-81.
- San Miguel de la Cámara, M. (1950). *Estudio geológico de los criaderos de bauxita del NE de España*. A. Rovira, Artes Gráficas, 35 págs.
- Schorin, H. (1984). Contribution to the Geochemistry of trace elements in a laterite from Southeastern Venezuela. *Travaux*, 14-15, 117-128.
- Schorin, H. y Pulchelt, H. (1987). Geochemistry of a ferruginous bauxite profile from southeast Venezuela. *Chem. Geol.*, 64, 127-142.
- Shaw, D. M. (1964). *Interprétation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines*. Masson et Cie. París, 234 págs.
- Turekian, K. K. y Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Bull. Geol. Soc. America*, 72, 175.
- Valeton, I.; Formoso, M. L. L.; Rosenberg, F., y Dani, N. (1989). Bauxite and cogenetic weathering products on the alkaline complex and on basalts in the area of lages, Santa Catarina, Brazil. *Travaux*, 19, 55-70.
- Zuk-Pocekutov, K. A.; Serdobova, L. J.; Kataeva, Z. T.; Andraeva, J. P.; Rjabova, T. V., y Lagunova, E. V. (1986). REE in anhydrites of the Kacharskaye iron-ore deposit. *Geochimija*, 5, 630-635.

Recibido el 17 de julio de 1990

Aceptado el 15 de diciembre de 1990